

August 2019

## Research on the process of obtaining industrial important from wheat straw

Kedelbayev Bakhytzhan

*South Kazakhstan State University. M. Auezov, Almati, Kazakhstan, kedelbaev@yandex.ru*

Rakhmanberdiev Gaffar

*Tashkent Chemical-Technological Institute, Tashkent, Uzbekistan, khusenov\_82@mail.ru*

Lahanova Kulzada

*International Kazakh-Turkish University, Turkiston, Kazakhstan, kulzada56@mail.ru*

Kalymbetov Gani

*South Kazakhstan State University. M. Auezov, Almati, Kazakhstan, gani\_himik@mail.ru*

Follow this and additional works at: <https://uzjournals.edu.uz/cce>

 Part of the [Catalysis and Reaction Engineering Commons](#)

---

### Recommended Citation

Bakhytzhan, Kedelbayev; Gaffar, Rakhmanberdiev; Kulzada, Lahanova; and Gani, Kalymbetov (2019) "Research on the process of obtaining industrial important from wheat straw," *Chemistry and Chemical Engineering*: Vol. 2019 : No. 3 , Article 40.

Available at: <https://uzjournals.edu.uz/cce/vol2019/iss3/40>

This Article is brought to you for free and open access by 2030 Uzbekistan Research Online. It has been accepted for inclusion in Chemistry and Chemical Engineering by an authorized editor of 2030 Uzbekistan Research Online. For more information, please contact [brownman91@mail.ru](mailto:brownman91@mail.ru).

**RESEARCH ON THE PROCESS OF OBTAINING INDUSTRIAL IMPORTANT FROM WHEAT STRAW**

**Bakhytzhon KEDELBAEV**<sup>1</sup> (kedelbaev@yandex.ru), **Gaffar RAKHMANBERDIEV**<sup>2</sup> (khuseinov\_82@mail.ru),  
**Kulzada LAHANOVA**<sup>3</sup> (kulzada56@mail.ru), **Gani KALYMBETOV**<sup>1</sup> (gani\_himik@mail.ru)  
<sup>1</sup>South Kazakhstan State University, M. Auezov, Almaty, Kazakhstan  
<sup>2</sup>Tashkent Chemical-Technological Institute, Tashkent, Uzbekistan  
<sup>3</sup>International Kazakh-Turkish University, Turkiston, Kazakhstan

The aim of this work was to develop a process of chemical hydrolytic hydrogenation of cellulose wheat straw, with the aim of increasing the yield of valuable products necessary for the biotechnology, pharmaceutical and chemical industries. To obtain cellulose wheat straw carried out the process of auto hydrolysis. Studies have been conducted to study the process of chemical hydrolytic hydrolysis and hydrogenation of cellulose from rice processing waste, and optimal process parameters have been developed. As a result, we have implemented a combined (hybrid) hydrolysis-hydrogenation process for producing sorbitol. Developed catalysts for this process, investigated their activity.

The influence of the temperature of the experiment, pH, hydrogen pressure, the nature of the acid used, the reducing agent, the amount and nature of the supported catalyst that promotes the addition of ferroalloy on the conversion of polysaccharide and selectivity for sorbitol mannitol is investigated. The processes we developed allow us to improve the traditional processes in terms of eliminating numerous stages of purification and isolation of intermediate products. They enable the implementation of a one-pot combined (hybrid) process for the production of such valuable chemicals as sorbitol.

**Keywords:** wheat straw, cellulose, acid hydrolysis, chemical hydrolytic hydrogenation, polysaccharides, glucose, sorbitol, catalyst.

**СОЛОМА ПШЕНИЦЫ - ПЕРСПЕКТИВНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБИТА**

**Бахытжан КЕДЕЛЬБАЕВ**<sup>1</sup> (kedelbaev@yandex.ru), **Гаффар РАХМАНБЕРДИЕВ**<sup>2</sup> (khuseinov\_82@mail.ru),  
**Кулзада ЛАХАНОВА**<sup>3</sup> (kulzada56@mail.ru), **Гани КАЛЫМБЕТОВ**<sup>1</sup> (gani\_himik@mail.ru)  
<sup>1</sup>Южно-Казахстанский Государственный Университет, Алматы, Казахстан  
<sup>2</sup>Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан  
<sup>3</sup>Международный Казахско-турецкий университет, Туркестан, Казахстан

Целью настоящей работы являлась разработка процесса химического гидролитического гидрирования целлюлозы соломы пшеницы, с целью повышения выхода ценных продуктов, необходимых для биотехнологии, фармацевтической и химической промышленности. Для получения целлюлозы соломы пшеницы осуществлен процесс автогидролиза. Проведены исследования по изучению процесса химического гидролитического гидролиза и гидрирования целлюлозы соломы пшеницы, разработаны оптимальные параметры процесса. В результате нами реализован совмещенный (гибридный) гидролиз-гидрирование процесс получения сорбита. Разработаны катализаторы для данного процесса, исследована их активность.

Исследовано влияние температуры опыта, pH, давления водорода, природы используемой кислоты, восстановительного агента, количества и природы нанесенного катализатора, промотирующей добавки ферросплава на конверсию полисахарида и селективности по сорбиту и манниту. Разработанные нами процессы позволяют усовершенствовать традиционные процессы в плане ликвидации многочисленных стадий очистки и выделения промежуточных продуктов. Они дают возможность реализации однореакторного совмещенного (гибридного) процесса получения таких ценных химических веществ, как сорбит.

**Ключевые слова:** солома пшеницы, кислотный гидролиз, химическое гидролитическое гидрирование, полисахариды, глюкоза, сорбит, катализатор.

**BUG'DOY POXOLI - SORBITOL ISHLAB CHIQRARISH UCHUN ISTIQBOLLI XOM ASHYO**

**Bakhytzhon KEDELBAEV**<sup>1</sup> (kedelbaev@yandex.ru), **Gaffar RAKHMANBERDIEV**<sup>2</sup> (khuseinov\_82@mail.ru),  
**Kulzada LAHANOVA**<sup>3</sup> (kulzada56@mail.ru), **Gani KALYMBETOV**<sup>1</sup> (gani\_himik@mail.ru)  
<sup>1</sup>Janubiy Qozog'iston davlat universiteti, Almaty, Qozog'iston  
<sup>2</sup>Toshkent kimyoy texnologiya instituti, O'zbekiston  
<sup>3</sup>Xalqaro qozoq-turk universiteti, Turkiston, Qozog'iston

Ushbu ishning maqsadi biotexnologiya, farmatsevtika va kimyo sanoatlari uchun nihoyatda zarur bo'lgan mahsulotlar olish uchun bug'doy somonidan olingan sellyulozani gidrolitik gidrirlash jarayoni ishlab chiqilgan. Bug'doy somonidan sellyuloza olish uchun avtoidroliz jarayoni amalga oshirilgan. Kimyoviy gidrolitik gidroliz va gidrirlash jarayonlari o'rganilgan, jarayonni optimal parametrlari ishlab chiqilgan. Natijada sorbit olishda gidroliz – gidrirlash jarayoni birgalikda amalga oshirilgan. Ushbu jarayonga katalizatorlar ishlab chiqilgan va ularni faolligi o'rganilgan. Polisaxaridlarni unumiga, sorbit va mannitga nisbatan talovchanligiga temperaturani, pH, vodorod bosimini, kislotalning tabiatini, aktivlovchi ferroqorishmalarni ta'siri o'rganilgan.

Ishlab chiqilgan jarayonlar amaldagi ko'p bo'g'inli jarayonlarni shakllantirish va ko'p sonli tozalash va qo'shimcha mahsulotlarni ajratib olish jarayonlardan voz kechishga imkon yaratadi. Bu jarayonlar kimyoviy mahsulotlar, jumladan, sorbit olishda bitta reaktorda (gidrid usulida) jarayonni olib borishga imkon yaratadi.

**Kalit so'zlar:** bug'doy poxoli, kislotali gidroliz, kimyoviy gidrolitlash, polisaxaridlar, glyukoza, sorbitol, katalizator.

Одной из основных задач концепции устойчивого развития, провозглашенной конференцией ООН «Окружающая среда и развитие», является постепенная замена ископаемого топлива, которое при современном темпе добычи может исчерпаться в ближайшие 50 лет. Сжигание ископаемого топлива приводит к рассеянию углекислого газа в атмосфере, которое вызывает глобальные экологические проблемы такие как: парниковый эффект, глобальное изменение климата, потерю биологического разнообразия. Кроме того, загрязняющие вещества от сжигания ископаемого топлива вызывают региональ-

ные экологические проблемы: ухудшение здоровья людей, загрязнение водоемов и уменьшение плодородия почв. В связи с этим весьма актуальна разработка технологий получения энергии на основе использования возобновляемых видов сырья, особенно на растительной основе. Моносахариды, получаемые в результате гидролиза природных полисахаридов, служат дешевым источником сахаров для получения ценных продуктов, а также источником получения энергии [1]. Переработка возобновляемого углеводсодержащего растительного сырья в промышленно важные продукты представляет большой

практический интерес [1-3]. В связи с чем растущий интерес к использованию углеводсодержащих сельскохозяйственных растительных отходов, богатых полисахаридами, обуславливает поиск оптимальных методов её переработки [4-8]. Основным критерием при переработке данных отходов является их стоимость, объем, доступность и локализация, а также химический состав и технологические свойства. Однако их эффективное превращение в биологически усвояемые сахара - сложная задача, над которой работают научные коллективы во всем мире. При этом исследуются возможности использования непосредственно микроорганизмов, комплексов ферментов, химических гидролизующих агентов для эффективного превращения непищевого сырья в усвояемые сахара [8-10]. Основным фактором, сдерживающим переработку полисахаридов соломы пшеницы, является невысокая рентабельность этих производств, обусловленная недостатками подготовки сырья, высокими энергозатратами и низким выходом целевого продукта. Эта проблема может быть преодолена при решении проблемы доступного исходного сырья и эффективных каталитических систем. Авторами [11] определена пригодность пшеничной соломы для проведения процесса деполимеризации природных полисахаридов и синтеза на этой основе сахаров. Для решения этой задачи нами были определены современные ресурсы соломы пшеницы. Показано, что химический состав соломы пшеницы находится в приблизительно полном соответствии с опубликованными ранее данными других зарубежных и отечественных исследователей. В статье [12] исследовано влияние промотора Sn на биметаллические катализаторы PtSn/Al и PtSn/C для конверсии различных субстратов, таких как сахара C5, C6, гемицеллюлозы, инулин и сельскохозяйственные отходы (багасса, рисовая шелуха, пшеничная солома) в сахарные спирты. Во всех реакциях на катализаторе PtSn/Al выход сахарных спиртов в 1,5-3 раза выше, чем Pt/Al. Биметаллические катализаторы оказались активными и стабильными в данных процессах. Авторы связывают это с образованием электронно-дефицитных частиц Sn, которые помогают в поляризации карбонильной связи для достижения повышенной активности гидрирования.

Технико-экономический анализ крупнотоннажных производств, ориентированных на выпуск продукции на основе углеводсодержащего растительного сырья и мировая биотехнологическая практика показывают, что повышение рентабельности этих производств возможно только при переходе на комплексный вариант переработки сырья, в том числе вторичного, а также эффективной переработки отходов с выпуском продуктов фармацевтического, пищевого и кормового назначения.

В настоящее время в Республике Казахстан нет подобных производств, что затрудняет решение вопросов определения перспективы внедрения в производство получаемых научных результатов. Поэтому разработка приемлемой технологии для осуществления процессов деполимеризации углеводсодержащего растительного сырья является чрезвычайно актуальной задачей.

По статическим данным министерства сельского хозяйства Республики Казахстан среди сельскохозяйственных культур по урожайности лидирует пшеница. Несмотря на то, что к настоящему времени разработан и осуществлен ряд мер по переработке и утилизации соломы пшеницы, большая их часть является невостребованной. В большинстве случаев она используется на скормливание скоту и в качестве подстилки животным, остальная её часть запахивается в землю или сжигается на полях. Таким образом, данный отход является крупнотоннажным, доступным и перспективным вторичным ресурсом сельскохозяйственного производства в Республике Казахстан.

Разработка технологии комплексной переработки соломы пшеницы с целью получения сорбита позволит не только улучшить экологическую ситуацию, но и получить сырье и дополнительные продукты для промышленности.

Целью настоящей работы являлась разработка процесса химического гидролитического гидрирования целлюлозы соломы пшеницы, обеспечивающая повышение выхода ценных продуктов, необходимых для биотехнологии, фармацевтической и химической промышленности.

### Методы исследования

Целлюлоза соломы пшеницы была использована для реализации совмещенного (гибридного) процесса гидролиз-гидрирование для получения сорбита. Гидролитическое гидрирование целлюлозы соломы пшеницы под давлением водорода проводили в реакторе с интенсивным перемешиванием, объемом 100 см<sup>3</sup> из нержавеющей стали с герметичным приводом. Скорость вращения винтовой мешалки (1400 об/мин.) обеспечивала максимальную поверхность раздела газ – жидкость. Для проведения реакции гидрирования точно взвешенное на аналитических весах количество исходного вещества, катализатора и необходимое количество раствора кислоты вносится в реактор. Затем герметизированный реактор продувается водородом для удаления воздуха. Подается необходимое давление водорода, контролируемое образцовым манометром, и одновременно включается электропривод для интенсивного перемешивания и термостат для обогрева реактора. Отсчет времени ведется с момента подключения термостата и электропривода. Электролитический водород подается из бал-

лона с помощью редутора.

Через определенные промежутки времени производился отбор проб с помощью пробоотборника. По окончании опыта реактор охлаждают, стравливают водород и сливают катализатор через штуцер.

По окончании опыта катализатор и негидролизованную целлюлозу отделяли фильтрованием. Отфильтрованные катализаторы анализировали на содержание редуцирующих веществ методом Макэна – Шоорля, а также определялся рН катализатора. После чего воду отгоняли вакуумной перегонкой на роторно-вакуумном испарителе. Полученный продукт в виде сиропа использовали для хроматографического анализа.

### Результаты и обсуждение

В таблице 1 приведены экспериментальные данные по исследованию закономерностей изменения скорости химического гидролитического гидролиза и гидрирования целлюлозы соломы пшеницы от времени протекания реакции. Время реакции варьировалось от 20 до 100 минут. Оптимальным временем протекания процесса каталитической конверсии целлюлозы соломы пшеницы в выбранных нами условиях определено 60 минут.

До шестидесятой минуты реакции конверсия целлюлозы незначительная, а после шестидесяти ее значения находятся в пределах погрешности. Такая же закономерность наблюдается и с показателем селективности по сорбиту.

Таблица 1

**Зависимость скорости химического гидролитического гидрирования целлюлозы соломы пшеницы от времени протекания процесса (условия опыта: 0,5 г. 3% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ФS), T<sub>оп</sub>= 180 °C, P<sub>H<sub>2</sub></sub>=6,0 МПа)**

τ, мин	Степень конверсии, %	Селективность по сорбиту, %	Селективность по манниту, %	Суммарный выход, %
20	38,2	15,1	3,0	18,9
40	44,5	17,7	3,1	21,3
60	53,0	21,8	3,0	22,6
80	54,4	20,3	2,2	23,7
100	55,0	20,0	2,1	23,9

Таблица 2

**Влияние температуры опыта на процесс химического гидролитического гидрирования целлюлозы соломы пшеницы**

T °C	Степень конверсии, %	Селективность по сорбиту, %	Селективность по манниту, %	Суммарный выход, %
140	20,5	11,4	2,4	14,9
160	24,4	14,6	2,9	16,1
180	53,0	21,8	3,0	22,6
200	76,2	9,8	1,3	10,8
220	74,4	9,1	1,2	10,0

Таблица 3

**Влияние давления водорода на процесс химического гидролитического гидрирования целлюлозы соломы пшеницы**

P H <sub>2</sub> , МПа	Степень конверсии, %	Селективность по сорбиту, %	Селективность по манниту, %	Суммарный выход, %
2,0	42,3	13,0	1,7	13,5
4,0	51,6	13,5	1,8	14,2
6,0	53,0	21,8	3,0	22,6
8,0	76,6	18,9	2,8	31,3
10,0	77,8	16,5	2,7	32,8

Таблица 4

**Зависимость скорости протекания процесса химического гидролитического гидрирования целлюлозы соломы пшеницы от состава нанесенного катализатора**

Содержание никеля, %	Степень конверсии, %	Селективность по сорбиту, %	Селективность по манниту, %	Суммарный выход, %
1,0	53,0	24,3	3,3	25,2
3,0	53,0	24,3	3,3	25,2
5,0	48,1	19,3	3,0	23,3
7,0	42,0	18,7	3,	22,0
10,0	40,5	17,5	3,0	21,3

При осуществлении процесса химического гидролитического гидрирования целлюлозы соломы пшеницы в сорбит влияние температуры опыта изучали в пределах 140-220 °С. Из таблицы 2 видно, что оптимальной температурой опыта является 180 °С, т.к. при этой температуре нами было получено максимальные селективность по сорбиту и суммарные выходы сорбита и маннита.

При температурах 140 и 160 °С показатели конверсии целлюлозы соломы пшеницы (20,5-24,4%), селективности по сорбиту (11,4-14,6%) и суммарного выхода (14,9-16,1%) гораздо ниже, чем при 180 °С. Несмотря на то, что при температурах 200-220 °С конверсия целлюлозы соломы пшеницы значительно возрастает (74,4-76,2%), наблюдается снижение селективности по сорбиту (9,1-9,8) и суммарного выхода 10,0-10,8%. Это объясняется появлением в растворе других веществ, например, полиолов с числом атомов ниже пяти.

Из таблицы 3 видно, что с увеличением давления водорода степень конверсии целлюлозы соломы пшеницы возрастает от 42,3 до 77,8%.

Однако селективность по сорбиту имеет максимум при давлении 6,0 МПа. То есть, доля нужного нами продукта – сорбита с увеличением давления водорода выше 6,0 МПа снижается за счет образования пятиатомных спиртов. Это выражается в росте суммарного выхода полиолов. Таким образом, нами в качестве оптимального давления выбрано 6,0 МПа. Как видно из таблицы 4 при повышении содержания никеля в катализаторе выше 3,0 масс. % наблюдалось

уменьшение выхода сорбита с одновременным увеличением выхода пентодов, тетродов и низших полиолов. Степень конверсии при этом уменьшается на 9% при 5% и в среднем на 21% при 7-10% содержании никеля (табл. 4).

### Заключение

Таким образом, нами разработаны оптимальные условия химического гидролитического гидролиза и гидрирования целлюлозы соломы пшеницы. В результате был разработан совмещенный (гибридный) процесс гидролитического гидролиза и гидрирования целлюлозы соломы пшеницы. По традиционной схеме для получения сорбита необходимо было проведения процесса каталитического синтеза сорбита из глюкозы. Для этого использовались широко известные гетерогенными катализаторами гидрирования сахаров на основе платиновых металлов и никеля.

Данный процесс многостадийный, трудоемкий и длительный. Для упрощения процесса мы осуществили реакцию с целью уменьшения молекулярной массы целлюлозы соломы пшеницы с помощью твердого катализатора путем совмещения процессов гидролиза и гидрирования.

Исследование привело к тому, что мы осуществили совмещение реакций гидролиза и гидрирования целлюлозы соломы пшеницы в воде с помощью находящегося под избыточным давлением водорода металлического катализатора. При этом многоатомные спирты (сорбит и маннит) синтезируются в одну стадию.

### REFERENCES

1. Huber G.W., Iborra S., Corma A. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering. *Chemical Reviews*, 2006, vol. 106, pp. 4044-4098. doi: 10.1021/cr068360d
2. Yang P., Kobayashi H., Fukuoka A. (2011). Recent Developments in the Catalytic Conversion of Cellulose into Valuable Chemicals. *Chinese Journal of Catalysis*, 2011, vol. 32, no. 5, pp. 716-722. doi: 10.1016/s1872-2067(10)60232-x
3. Kedelbaev B. Prospects of usage of polysaccharides depolymerization processes of the industrial and agricultural wastes in republic of Kazakhstan. *International Conference of Industrial Technologies and Engineering*, 2015, Shymkent, 2015, pp. 473-476
4. Toda M., Takagaki A., Okamura M., Kondo J. N., Hayashi S., Domen K., Hara M. Green chemistry – Biodiesel made with sugar catalyst. *Nature*, 2005, vol. 438, no. 7065, pp. 178. doi: 10.1038/438178a
5. Onda A., Ochi T., Yanagisawa K. Selective hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts. *Green Chemistry*, 2008, vol. 10, no. 10, pp. 1033-1037. doi: 10.1039/b808471h
6. Gatt E., Khatri V., Bley J., Barnabe S., Vandenbossche V., Beauregard M. Enzymatic hydrolysis of corn crop residues with high solid loadings: New insights into the impact of bioextrusion on biomass deconstruction using carbohydrate-binding modules. *Bioresource technology*, 2019, vol. 282, pp. 398-406. doi: 10.1016/j.biortech.2019.03.045
7. Bian H.Y., Gao Y., Fang Y.Q., Dai H.Q. Improving cellulose nanofibrillation of waste wheat straw using the combined methods of prewashing, p-toluenesulfonic acid hydrolysis, disk grinding, and endoglucanase post-treatment. *Bioresource technology*, 2018, vol. 256, pp. 321-327. doi: 10.1016/j.biortech.2018.02.038
8. Zhang D., Luo Y., Chu S., Zhi Y.E., Wang B., Zhou P. Biological pretreatment of rice straw with *Streptomyces griseorubens* JSD-1 and its optimized production of cellulase and xylanase for improved enzymatic saccharification efficiency. *Preparative biochemistry & biotechnology*, 2016, vol. 46, no. 6, pp. 575-585. doi: 10.1080/10826068.2015.1084932
9. Fukuoka A., Dhepe P. L. Catalytic Conversion of Cellulose into Sugar Alcohols. *Angewandte Chemie*, 2006, vol. 118, no. 31, pp. 5285-5287. doi: 10.1002/ange.200601921
10. Palkovits R. Pentenoic acid pathways for cellulosic biofuels. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, vol. 49, no. 26, pp. 4336-4338. doi: 10.1002/anie.201002061
11. Kedelbaev B.S., Lakhanova K.M., Adikhanov S.I. The prospects of use of straw of wheat for receiving industrial and important products. *Bulletin of The National Academy of Sciences of The Republic of Kazakhstan*, 2017, no. 3, pp. 149-154.
12. Tathod A.P., Dhepe P.L. Efficient method for the conversion of agricultural waste into sugar alcohols over supported bimetallic catalysts. *Bioresource technology*, 2015, vol. 178, pp. 36-44. doi: 10.1016/j.biortech.2014.10.036